

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/013914 A1(51) 国際特許分類:
51/00, G02B 5/00, H05B 33/00

H01L 31/00,

平市 小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術セン
ター内 Tokyo (JP). 吉川 雅人 (YOSHIKAWA, Masato)
[JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市 小川東町3-1-1 株式
会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/009935

(22) 国際出願日:

2003 年 8 月 5 日 (05.08.2003)

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京
都 港区 虎ノ門 3 丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ
門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-228582 2002 年 8 月 6 日 (06.08.2002) JP

特願2002-228583 2002 年 8 月 6 日 (06.08.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒104-8340 東京都 中央区 京橋一丁目 1 0 番
1 号 Tokyo (JP). 株式会社白鳥ナノテクノロジー
(SHIRATORI NANOTECHNOLOGY CO.) [JP/JP]; 〒
212-0054 神奈川県 川崎市 幸区小倉 1 4 4-8 Kana-
gawa (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白鳥 世明 (SHI-
RATORI, Seimei) [JP/JP]; 〒212-0054 神奈川県 川崎市
幸区小倉 1 4 4-8 株式会社白鳥ナノテクノロジー内
Kanagawa (JP). 前原 佳紀 (MAEHARA, Yoshiki) [JP/JP];
〒212-0054 神奈川県 川崎市 幸区小倉 1 4 4-8 株式
会社白鳥ナノテクノロジー内 Kanagawa (JP). 小林 太
一 (KOBAYASHI, Taichi) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: FILMS HAVING MULTILAYER HETEROSTRUCTURE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND OPTI-
CAL DEVICES USING THE SAME

(54) 発明の名称: 多層ヘテロ構造膜、その製造方法及びこれを用いた光学素子

(57) Abstract: A film having a multilayer heterostructure which has at least one organic layer formed by self-assembly, character-
ized in that the organic layer contains from 1 to 100 mM of a sensitizing dye; and a film having a multilayer heterostructure which
has at least one organic layer and at least one inorganic layer each formed by self-assembly, characterized in that the organic layer
contains an aromatic compound. It is intended to provide these multilayer heterostructure films having advanced functions, a process
for producing the same, and optical devices having advanced functions with the use of these films.(57) 要約: 自己組織化法により形成されてなる少なくとも 1 層の有機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有
機物層に増感色素を 1 ~ 100 ミリモル添加したことを特徴とする多層ヘテロ構造膜及びそれぞれ自己組織化法に
より形成されてなる少なくとも 1 層の有機物層と少なくとも 1 層の無機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、
該有機物層が芳香族化合物を含むことを特徴とする多層ヘテロ構造膜である。この高機能の多層ヘテロ構造膜、そ
の製造方法及び該多層ヘテロ構造膜を利用することで、高機能光学素子を提供することができる。

WO 2004/013914 A1

明 細 書

多層ヘテロ構造膜、その製造方法及びこれを用いた光学素子

技術分野

本発明は、多層ヘテロ構造膜及びこれを用いた光学素子ならびに該多層ヘテロ構造膜の製造方法に関し、特に、反射膜、光学フィルター、光共振器、E L（エレクトロルミネッセンス）素子、表示素子、光センサー等の光学素子への利用に適した多層ヘテロ構造膜、及びこれらの多層ヘテロ構造膜を基板上に大面積にわたって形成する多層ヘテロ構造膜の製造方法の技術に関する。

背景技術

多層ヘテロ構造膜は異なる材質からなる層を交互に積層した構造を有し、種々の光学特性を有することから光学反射膜や光学透過膜として利用され、また光共振器、E L素子、表示素子、光センサー等の光学素子として利用されている。

多層ヘテロ構造膜は各層ごとに材質が異なるため、光の屈折率が異なり、層の界面において、反射や屈折現象が起こる。従って、層を構成する材質、層の厚み、積層された層の数を変化させることによって、種々の光学特性を有する薄膜を製造することが可能となる。

このような多層ヘテロ構造膜の製造方法としては種々知られており、例えば真空蒸着、スパッタリング、分子線ビームエピタキシー

等の乾式方式と溶液キャスト法、スピンコート法等の湿式方式がある。前者は膜圧の制御の点で優れているが、高温・高真空を必要とするため、大面積にわたっての成膜は困難であり、また成膜コストが高いという欠点がある。一方、後者は常温・常圧で行えるという利点があるが、膜厚の制御が容易ではないという欠点がある。

上記課題を解決する方法として、特開 2001-350015 号公報には、ゾルーゲル法により形成された第一の層と交互吸着法により形成された第二の層とを交互に積層してなる多層ヘテロ構造膜が開示されている。

発明の開示

本発明の目的は、特開 2001-350015 号公報に開示される技術を適用し、具体的に高機能の多層ヘテロ構造膜を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、

(1) 自己組織化法により形成されてなる少なくとも 1 層の有機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層に増感色素を 0.001~100 ミリモル添加した多層ヘテロ構造膜、

(2) 前記有機物層が芳香族化合物を含む上記 (1) 記載の多層ヘテロ構造膜、

(3) さらに自己組織化法により形成されてなる少なくとも 1 層の無機物層を有する上記 (1) 又は (2) に記載の多層ヘテロ構造膜、

(4) それぞれ自己組織化法により形成されてなる少なくとも 1 層

の有機物層と少なくとも 1 層の無機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層が芳香族化合物を含むことを特徴とする多層ヘテロ構造膜、

(5) 前記有機物層が交互吸着法により形成されたものである上記

(1) ~ (3) のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜、

(6) 前記無機物層がゾルーゲル法により形成されたものである上記 (3) ~ (5) のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜、

(7) 前記有機物層と前記無機物層が交互に積層されていることを特徴とする上記 (3) ~ (6) のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜、

(8) 前記有機物層が芳香環を有する高分子化合物とカルボキシル基を有する高分子化合物の交互吸着法により得られたものである上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜、

(9) 前記無機物層がチタン化合物を含む上記 (3) ~ (8) のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜、

(10) 基板に芳香族化合物及び増感色素を含有する有機物層を自己組織化法によって積層させる多層ヘテロ構造膜の製造方法、

(11) 前記有機物層の積層に加えて、さらに無機物層を自己組織化法によって積層させる上記 (10) 記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、

(12) 基板に芳香族化合物を含む有機物層、及び無機物層をそれぞれ自己組織化法によって積層させることを特徴とする多層ヘテロ構造膜の製造方法、

(13) 前記有機物層の積層を交互吸着法により行う上記 (10)

- ～（１２）のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、
- （１４）前記無機物層の積層をゾルーゲル法により行う上記（１１）～（１３）のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、
- （１５）前記有機物層と前記無機物層を交互に積層する上記（１１）～（１４）のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、
- （１６）前記有機物層が芳香環を有する高分子化合物とカルボキシル基を有する高分子化合物の交互吸着によって積層されてなる上記（１０）～（１５）のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、
- （１７）上記（１６）に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法において、基板を芳香環を有する高分子化合物水溶液に浸漬する工程、及び該基板をカルボキシル基を有する高分子化合物水溶液に浸漬する工程を有し、かつ、該工程間に該基板をリンス浴にてリンスする工程を有する上記（１６）に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、
- （１８）前記芳香環を有する高分子化合物を含有する水溶液及びカルボキシル基を有する高分子化合物水溶液の少なくともいずれか一方に増感色素を含有することを特徴とする上記（１７）に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、
- （１９）前記無機物層がチタニウムアルコキシドを含む溶液を用いて、ゾルーゲル法によって積層される上記（１４）～（１８）のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法、
- （２０）上記（１）～（１９）のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜を用いた光学素子、
- （２１）上記（１０）～（１９）のいずれかに記載の製造方法によ

り製造した多層ヘテロ構造膜を用いた光学素子、
が上記目的を達成することを見出し、本発明を完成したものである。

図面の簡単な説明

図 1 は実施例 1, 2 及び比較例 1 の有機薄膜の吸収スペクトルを示す図、図 2 は実施例 1 の有機薄膜の光照射時における電流・電圧特性を示す図、図 3 は実施例 2 の有機薄膜の光照射時における電流・電圧特性を示す図、図 4 は実施例 1, 2 及び比較例 1 の有機薄膜の光照射時における電流・電圧特性を示す図、図 5 は実施例 3 の多層ヘテロ構造膜の吸収スペクトルを示す図、及び図 6 は実施例 3 の多層ヘテロ構造膜の光照射時における電流・電圧特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の多層ヘテロ構造膜は、自己組織化法により形成されてなる少なくとも 1 層の有機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層に増感色素を添加したことを特徴とする。

また本発明の多層ヘテロ構造膜は、自己組織化法により形成されてなる少なくとも 1 層の有機物層と自己組織化法により形成されてなる少なくとも 1 層の無機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層が芳香族化合物を含むことを特徴とするものである。

増感色素とは少量添加して光に対する感度を増加させる色素をい

い、光電効果を増強させるものである。光電素子としての応用展開を考慮した場合には、可視光領域に吸収を有する増感色素を有機物層に添加することが好ましい。増感色素として、具体的にはフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、キサンテン系化合物等が挙げられ、中でもフタロシアニン系化合物、特に銅フタロシアニンが600～700nmに吸収の極大を持ち、安価であるという点から最も好ましい。

本発明における増感色素の添加量は効果の観点から0.001～100ミリモルの範囲であり、1～10ミリモルの範囲であることが好ましい。

本発明における自己組織化法とは、静電引力等の力によって分子等が自己集合する性質を利用した成膜方法をいい、自己集合によって有機物及び／又は無機物が薄膜を形成する。具体的には、交互吸着法、ゾルーゲル法、化学溶液析出法、その場重合法（重合吸着法）、ラングミュアプロジェクト(LB)法等が知られており、本発明においては、有機物層の形成には交互吸着法、無機物層の形成にはゾルーゲル法を使用することが好ましい。

交互吸着法は、基板を正の荷電粒子を含む溶液と、負の荷電粒子を含む溶液に交互に浸漬することによって多層構造を有する薄膜を製造する技術である。通常は基板の表面を親水処理して表面にOH⁻基を導入し、初期表面電荷として負の電荷を付与する。次いで、この表面が負に帯電した基板を、正の荷電粒子を含む溶液に浸漬させ、クーロン力によって正の荷電粒子を基板表面に吸着させる。こ

の正の荷電粒子が基板表面に薄膜化する。さらにこの基板を負の荷電粒子を含む溶液に浸漬させることによって、正の荷電粒子が薄膜化した該膜の外側に負の荷電粒子が層状に薄膜化する。この作業を交互に繰り返すことで、基板上に正の荷電粒子からなる薄膜と負の荷電粒子からなる薄膜が多層構造をもった複合薄膜として得られる。

本発明においては有機物層を形成する化合物が芳香族化合物を含むことが好ましく、特に正の荷電粒子として該芳香族化合物を用いることが好ましい。芳香族化合物を含有することで、紫外光・可視光・赤外光を吸収できる、有機物層に電気伝導性を付与できる、有機物層が蛍光・燐光を発するという利点を得られる。ここで芳香族化合物とは、主に芳香族環を有する高分子化合物をいい、具体的にはポリ・パラ・フェニレンビニレンとその前駆体となるポリキシリデンテトラヒドラチオフエニウム塩酸塩、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリ・パラ・フェニレン、ポリピリジン等が挙げられる。これらの中で、ポリキシリデンテトラヒドラチオフエニウム塩酸塩、ポリアニリン、ポリピロール等が特に好ましい。

一方、本発明における負の荷電粒子としては、正の荷電粒子と交互吸着が行えるものであれば特に制限はないが、カルボキシル基を有する高分子化合物が好ましい。具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等が挙げられる。

尚、交互吸着法における条件、すなわち、上記正の荷電粒子を含む溶液及び負の荷電粒子を含む溶液のそれぞれの粒子濃度、処理時のpH、吸着時間等の条件は膜厚、付与する機能等によって適宜選

定することができる。

また、交互吸着法において、基板を正の荷電粒子を含む溶液と負の荷電粒子を含む溶液に交互に浸漬させるため、これらの溶液がコンタミネーションする場合がある。この不都合を避けるために、両溶液への浸漬工程の間にリンス工程を設けることが好ましい。

本発明では前記有機物層に加えて、さらに自己組織化法により形成されてなる少なくとも1層の無機物層を有することが好ましい。また前述したように、無機物層を形成するための自己組織化法としては、ゾルーゲル法が好ましい。

ゾルーゲル法とは、一般に金属の有機又は無機化合物を含む溶液に対して、その化合物の加水分解及び重縮合反応を進ませて、ゾル状態からゲル状態にし、該ゲルを乾燥して金属酸化物の固体を得る方法をいう。

本発明においては、基板の表面を交互吸着法と同様に、所定の反応基（例えばOH⁻基）で覆い、基板上に吸着させたい金属化合物を含む水溶液に浸漬させ、基板表面の反応基に、該金属又は金属化合物を化学吸着させる。次いで、基板表面に吸着した金属化合物に対する加水分解を行いゾルの状態にする。その後、基板の表面を乾燥させ、ゾル状の金属化合物をゲル状にし、さらに固体の金属化合物の状態を作る。

尚、化学吸着させる工程と加水分解する工程の間に、余分に付着した金属化合物を基板表面から除去することを目的にリンス工程を設けることが好ましい。

一般的にゾルーゲル法では、金属アルコキシド溶液が用いられる

ことが多く、本発明においても金属アルコキシドを使用することが好ましい。金属アルコキシドは $M(OR)_n$ (M ；金属、 R ；アルキル基)の化学式で表される金属化合物であり、 M の具体例としては、チタン、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、バリウム、リチウム、ニオブウム、カリウム、タンタル、インジウム、スズ、ナトリウム、ホウ素等がある。これらの金属は単独でも、また2種以上であってもよく、例えばインジウムスズ、ホウ素－ケイ素、ケイ素－チタン等のアルコキシドを用いることもできる。本発明においては、 M がチタンを含むことが好ましく、無機物層が酸化チタンを含む薄膜であることが好ましい。

本発明に係る多層ヘテロ構造膜を製造するには、例えば交互吸着法により主に有機物層を形成する工程と、例えばゾルーゲル法により主に無機物層を形成する工程とを同一の基板に対して交互に行うことでなし得る。最初にいずれの方法により層形成を行うか、又最後にいずれの方法により表面層を形成するかは任意であり、所望する多層ヘテロ構造膜の種類や付与すべき機能に応じて適宜選定できる。

尚、交互吸着法による成膜工程からゾルーゲル法による成膜工程へ、又はゾルーゲル法による成膜工程から交互吸着法による成膜工程へ移行する際に、基板表面に所定の電荷が残った状態で移行することが好ましい。各層の形成を行う前に OH^- 基等の導入をする必要がなく、工程が簡略化できるからである。

本発明に係る多層ヘテロ構造膜は、反射膜や透過膜、その他の光学素子への適用が可能である。特にその有機物層に芳香族化合物及

び増感色素を含む本発明の多層ヘテロ構造膜は、光電素子として好適に使用することができる。

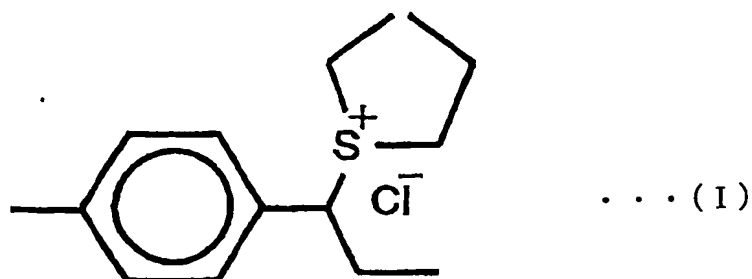
また、本発明の自己組織化法により形成されてなる芳香族化合物を含む少なくとも1層の有機物層と少なくとも1層の無機物層を有する多層ヘテロ構造膜は、光共振器、EL素子、表示素子、光センサー等の光学素子等に適用することで効果を発揮する。

実施例

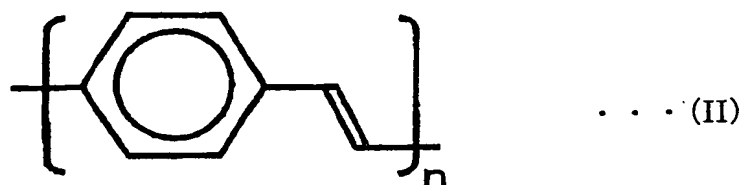
次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

(1) 基板としてITO基板を用い、その表面を水酸化カリウム(KOH)のエタノール溶液で親水処理して、OH⁻基を導入し、ITO基板表面に初期表面電荷として負の電荷を与えた。この基板を下記式(I)で示されるポリキシリデンテトラヒドロチオフェニウム塩化物(以下「PXT」という)1ミリモルの水溶液及びポリ(ナトリウム-4-スチレン硫酸塩)(poly(sodium-4-stylenesulfonate)、以下「SPS」という)10ミリモル含む水溶液に交互にそれぞれ5回浸漬させ交互吸着を行った。尚、PXTは下記式(II)で示されるポリ(p-フェニレンビニレン)(以下「PPV」という)の前駆体であり、SPSは薄膜の均一性を高めるためにPPVとの間で交互吸着を行ったものである。浸漬処理時の水溶液のpHは3.5、室温で浸漬時間はそれぞれ3分とした。

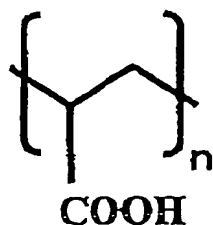


P X T ; Poly(xylylene-tetrahydrothiophenium)



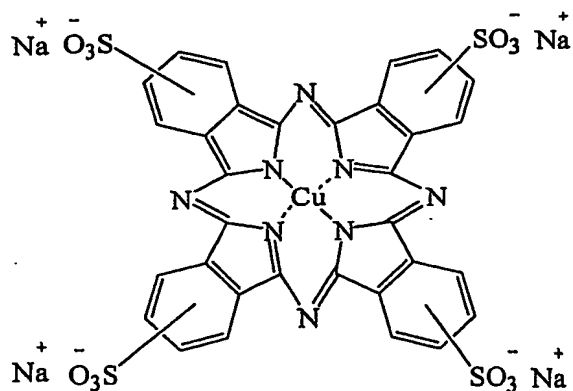
P P V ; Poly(p-phenylene vinylene)

(2) 次いで、上記処理したITO基板を超純水からなるリンス浴で2分間のリンス工程を2回行い、その後上記と同様のPXT水溶液及び下記式(III)で示されるポリアクリル酸(以下「PAA」という)10ミリモルと増感色素であり、下記式(IV)で表される銅(II)フタロシアニンテトラスルホン酸ナトリウム(以下「CuPcTS」という)10ミリモル含む水溶液に交互に40回浸漬させ交互吸着を行った。浸漬処理時のpHは3.5、室温で浸漬時間はそれぞれ3分とした。



... (III)

P A A ; Poly(acrylic acid)



... (IV)

(3) 交互吸着終了後に230℃で180分加熱処理を行った。作製された有機薄膜は、ITO / (PPV / SPS)₅ / (PPV / (PAA + CuPcTS))₄ となる。該有機薄膜について、通常の方法で可視光吸収スペクトルを測定した。結果を図1に示す。また、該薄膜上にA1を真空蒸着し、光を照射しない状態及び光を照射した状態で、電流・電圧を測定した。光の照射はハロゲンランプを用い、100 mW · cm⁻² の条件で行った。結果を図2、図4及び第1表に示す。

図 1 から実施例 1 の有機薄膜は、PPV のスペクトル以外に 620 nm 付近に CuPcTS に起因する吸収極大を有することがわかる。また、肉眼においても実施例 1 の有機薄膜は CuPcTS に起因する青色の着色をしており、PPV に因る黄緑色の蛍光は見られなかった。

実施例 2

実施例 1 において、CuPcTS の濃度を 1 ミリモルとした以外は実施例 1 と同様にして、有機薄膜を作製し、同様に可視光吸収スペクトル及び電流・電圧を測定した。結果を図 1、図 3、図 4 及び表 1 に示す。

実施例 2 の有機薄膜は CuPcTS の濃度が低いことから、620 nm 付近に吸収極大は見られず、また肉眼でも比較例 1 の有機薄膜と比較して違いは見られなかった。

比較例 1

実施例 1 において、CuPcTS を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、有機薄膜を作製し、同様に可視光吸収スペクトル及び電流・電圧を測定した。結果を図 1 及び図 4 に示す。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2
短絡電流 J_{sc} ($\mu A \cdot cm^{-1}$)	5.82	2.08
開放電圧 V_{oc} (mV)	831	638
曲線因子 F_F	0.150	0.247
変換効率 η (%)	0.000751	0.000328

ハロゲンランプを照射することによって、光起電力を生ずることがわかる。

実施例 3

(1) 基板として ITO 基板を用い、実施例 1 (1) と同様の処理を行なった。

(2) 次いで、上記処理した ITO 基板を超純水からなるリンス浴で 2 分間のリンス工程を 2 回行い、その後上記と同様の PXT 水溶液及び上記式 (III) で示される PAA 10 ミリモル含む水溶液に交互に 10 回浸漬させ交互吸着を行った。浸漬処理時の pH は 3.5、室温で浸漬時間はそれぞれ 3 分とした。

以上の工程によって、有機物層を形成した後の ITO 基板表面は COO^- 基で覆われた構造をとっていた。

(3) 次に、該 ITO 基板を、チタンブトキシド ($Ti(O-nBu)_4$, Bu はブチル基) の 2-プロパノールを溶液 (濃度 100 ミリモル) に室温で 3 分浸漬させた。次いで、2-プロパノールを用いて 2 回のリンス工程を各 3 分間行った後、水槽に移して 3 分

間、加水分解処理を行った。その後、 230°C で加熱処理を180分間行った。無機物層はチタニア (TiO_2) であった。

上述の有機物層及び無機物層の形成過程を4回繰り返し、 $\text{ITO} / (\text{PPV} / \text{SPS})_5 / ((\text{PPV} / \text{PAA})_{10} / \text{TiO}_2)_4$ を作製した。

該薄膜について、通常の方法で可視光吸収スペクトルを測定した。結果を図5に示す。また、該薄膜上にAlを真空蒸着し、光を照射しない状態及び光を照射した状態で、電流・電圧を測定した。光の照射はハロゲンランプを用い、 $100\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ の条件で行った。結果を図6及び第2表に示す。

第2表

	実施例3
短絡電流 J_{sc} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2.81
開放電圧 V_{oc} (mV)	962
曲線因子 FF	0.173
変換効率 η (%)	0.000467

産業上の利用の可能性

本発明に係る多層ヘテロ構造膜は、大面積にわたる成膜を容易に行うことができるとともに、光電効果を有し、種々の光学素子に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 自己組織化法により形成されてなる少なくとも1層の有機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層に増感色素を0.001～100ミリモル添加したことを特徴とする多層ヘテロ構造膜。
2. 前記増感色素が可視光領域に吸収を持つものであることを特徴とする請求項1記載の多層ヘテロ構造膜。
3. 前記増感色素が銅フタロシアニン系化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の多層ヘテロ構造膜。
4. 前記有機物層が芳香族化合物を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。
5. さらに自己組織化法により形成されてなる少なくとも1層の無機物層を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。
6. それぞれ自己組織化法により形成されてなる少なくとも1層の有機物層と少なくとも1層の無機物層を有する多層ヘテロ構造膜であって、該有機物層が芳香族化合物を含むことを特徴とする多層ヘテロ構造膜。
7. 前記有機物層が交互吸着法により形成されたものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。
8. 前記無機物層がゾルーゲル法により形成されたものであることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。
9. 前記有機物層と前記無機物層が交互に積層されていることを特

徴とする請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。

10. 前記芳香族化合物が芳香環を有する高分子化合物である請求項 4 ～ 9 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。

11. 前記有機物層が芳香環を有する高分子化合物とカルボキシル基を有する高分子化合物の交互吸着法により得られたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。

12. 前記無機物層がチタン化合物を含むことを特徴とする請求項 5 ～ 11 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜。

13. 基板に芳香族化合物及び増感色素を含有する有機物層を自己組織化法によって積層させることを特徴とする多層ヘテロ構造膜の製造方法。

14. 前記増感色素が可視光領域に吸収を持つものであることを特徴とする請求項 13 記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

15. 前記増感色素が銅フタロシアニン系化合物であることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

16. 前記有機物層の積層に加えて、さらに無機物層を自己組織化法によって積層させることを特徴とする請求項 13 ～ 15 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

17. 基板に芳香族化合物を含む有機物層、及び無機物層をそれぞれ自己組織化法によって積層させることを特徴とする多層ヘテロ構造膜の製造方法。

18. 前記有機物層の積層を交互吸着法により行うことを特徴とする請求項 13 ～ 17 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方

法。

１９．前記無機物層の積層をゾルーゲル法により行うことを特徴とする請求項１６～１８のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

２０．前記有機物層と前記無機物層を交互に積層することを特徴とする請求項１６～１９のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

２１．前記有機物層が芳香環を有する高分子化合物とカルボキシル基を有する高分子化合物の交互吸着によって積層されてなることを特徴とする請求項１３～２０のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

２２．請求項２１に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法において、基板を芳香環を有する高分子化合物水溶液に浸漬する工程、及び該基板をカルボキシル基を有する高分子化合物水溶液に浸漬する工程を有し、かつ、該工程間に該基板をリンス浴にてリンスする工程を有する請求項２１記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

２３．前記芳香環を有する高分子化合物を含有する水溶液及びカルボキシル基を有する高分子化合物水溶液の少なくともいずれか一方に増感色素を含有することを特徴とする請求項２２記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

２４．前記無機物層がチタニウムアルコキシドを含む溶液を用いて、ゾルーゲル法によって積層されることを特徴とする請求項１９～２３のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

２５．請求項２４に記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法において、

基板をチタンアルコキシド溶液に浸漬させる工程、及び基板表面に吸着したチタンアルコキシドを加水分解させる工程を有し、かつ、該工程間に該基板をリンス浴にてリンスする工程を有する請求項 24 記載の多層ヘテロ構造膜の製造方法。

26. 請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の多層ヘテロ構造膜を用いた光学素子。

27. 請求項 13 ～ 25 のいずれかに記載の製造方法により製造した多層ヘテロ構造膜を用いた光学素子。

図 1

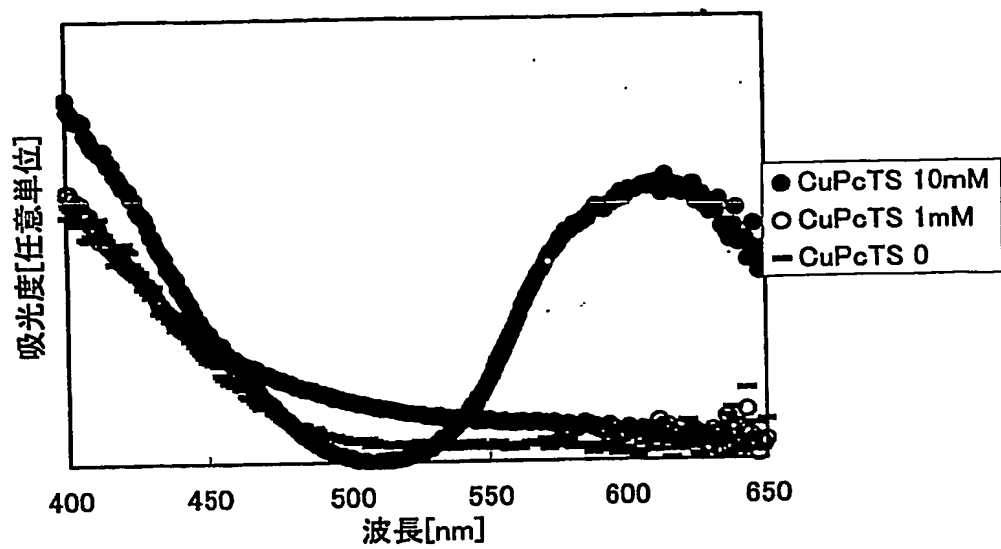


図 2

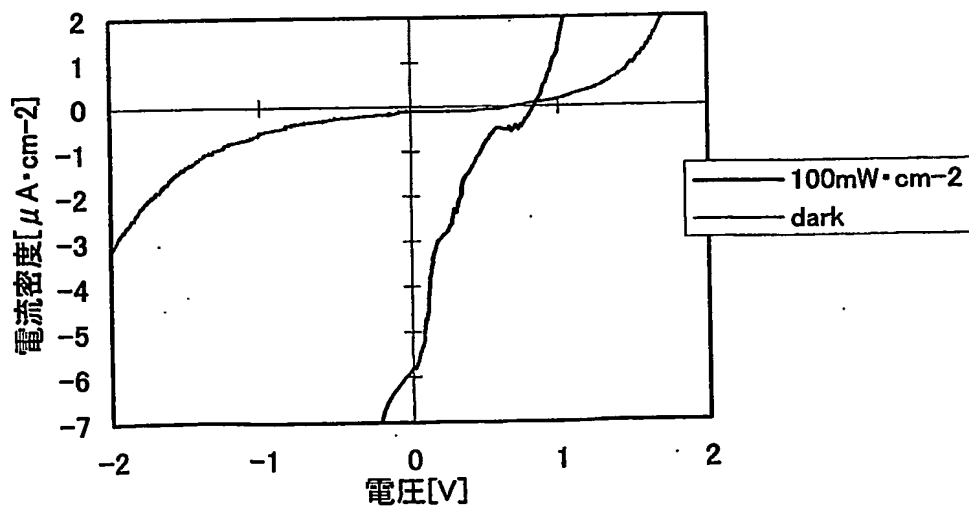


図 3

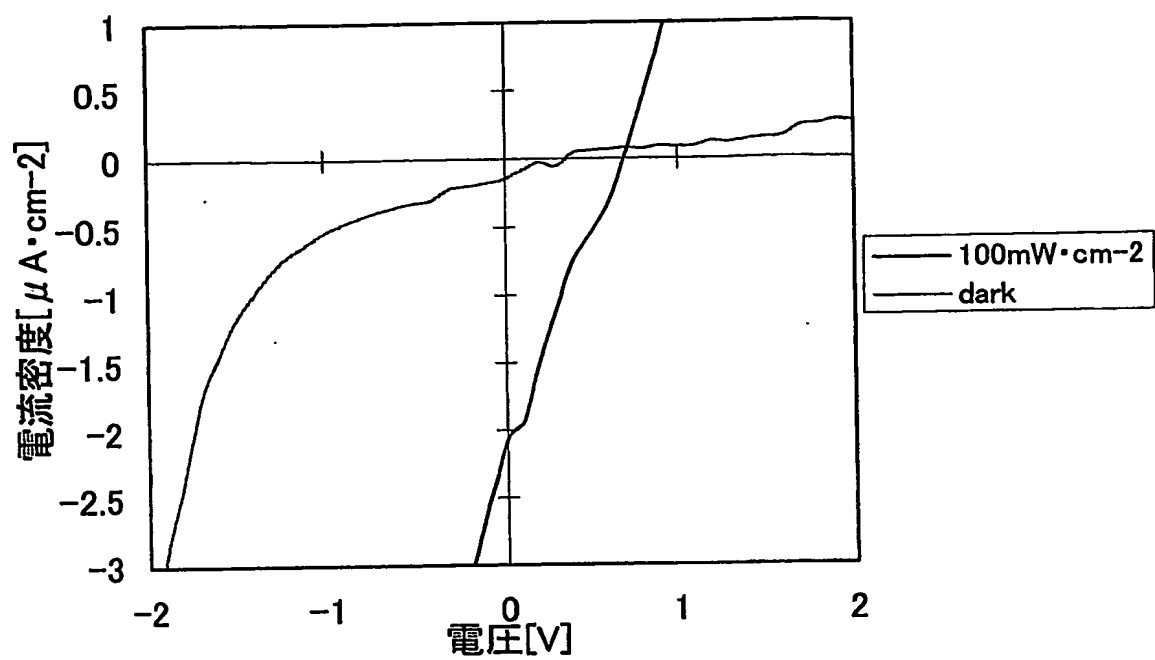


図 4

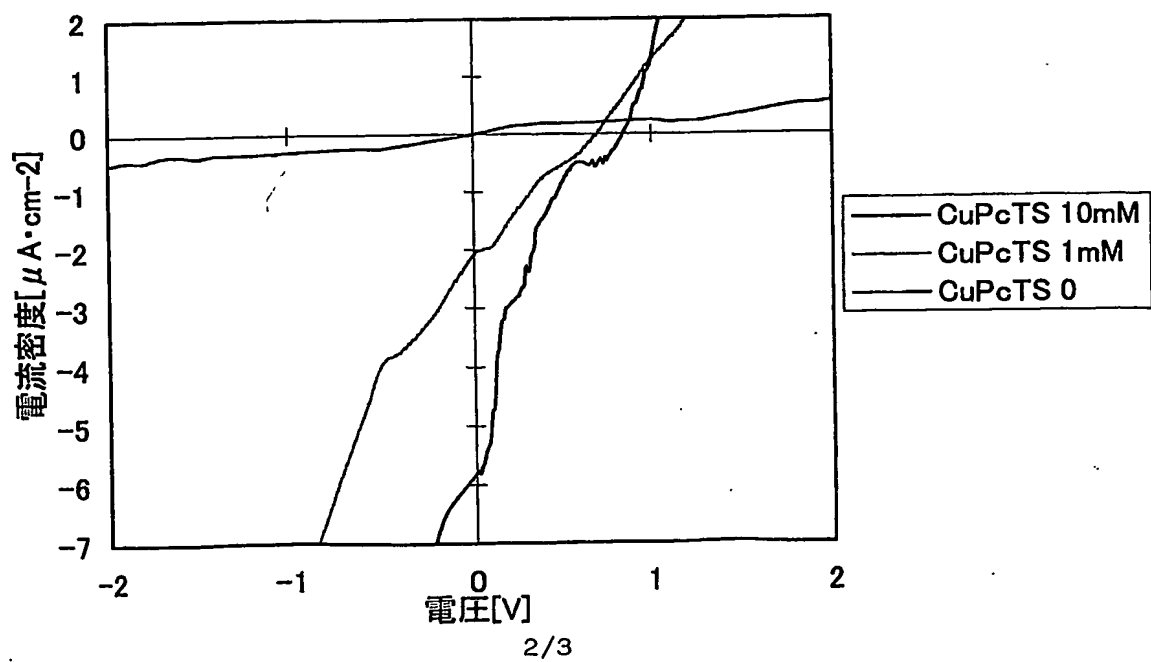


図 5

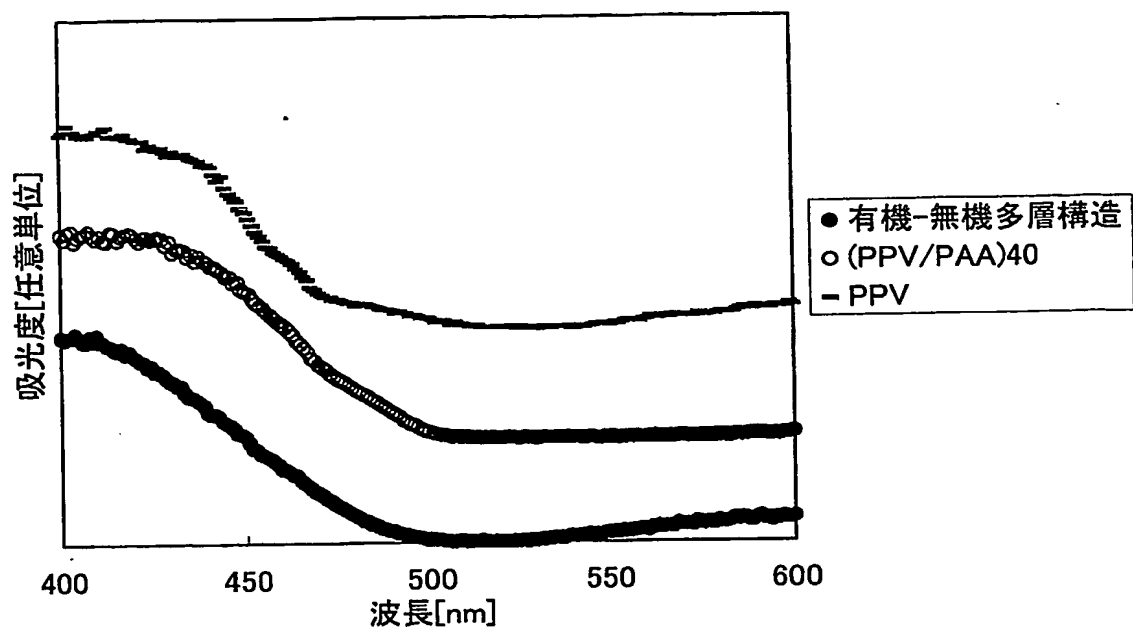
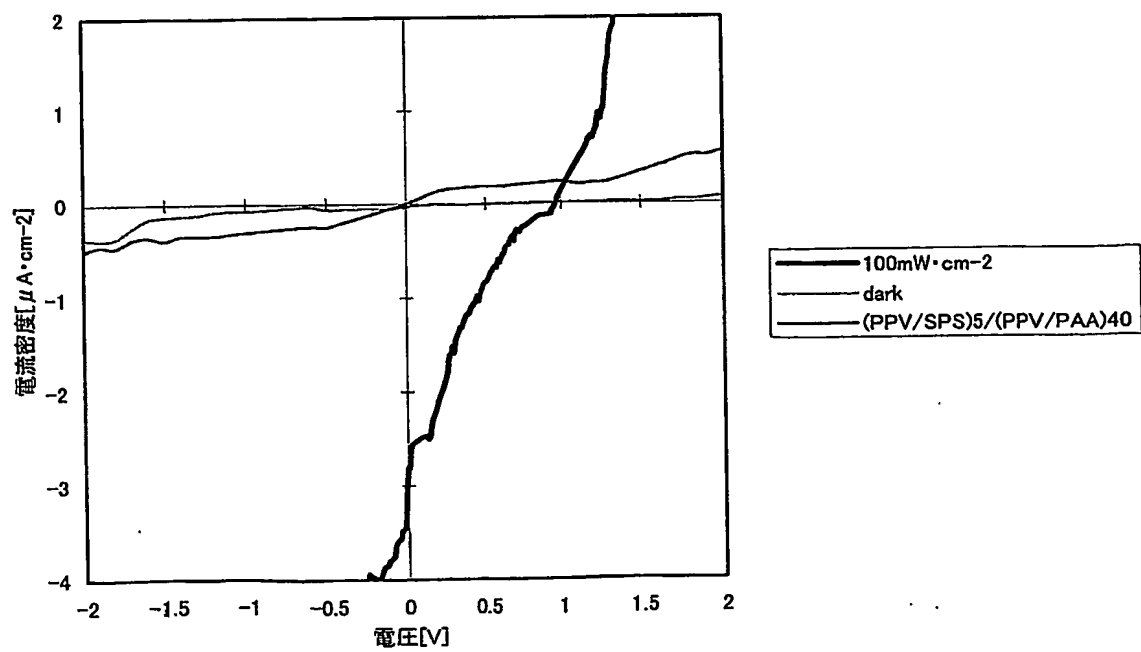


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L31/00, H01L51/00, G02B5/00, H05B33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L31, 51, G02B5, H05B33, B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 4-152132 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 26 May, 1992 (26.05.92), (Family: none)	1-4, 13-15, 26-27 5-12, 16-25
Y A	JP 2001-350015 A (Keio University), 21 December, 2001 (21.12.01), (Family: none)	6-12, 17-27 1-5, 13-16
Y A	JP 10-180933 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 07 July, 1998 (07.07.98), (Family: none)	6-12, 17-27 1-5, 13-16
Y A	US 5217792 A (Chidsey), 08 June, 1993 (08.06.93), (Family: none)	6-27 1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September, 2003 (12.09.03)

Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Xiaoyuan Li et al., "Layer-by-layer Assembled Molecular Films - I: Organic-Inorganic Hybrid Films and Electrocatalytic Sensing Applications", Molecular Crystal and Liquid Crystal, 2001, Vol.371, pages 1 to 4	6-12,17-27 1-5,13-16
Y A	Astrid C. Zeppenfeld et al., "SELF-ASSEMBLY OF INORGANIC/ORGANIC MULTILAYER FILMS", 1994 Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.351, pages 77 to 82	6-12,17-27 1-5,13-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L31/00, H01L51/00, G02B5/00, H05B33/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L31, 51, G02B5, H05B33, B32B

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 4-152132 A (三菱化成株式会社) 1992.05.26 (ファミリーなし)	1-4, 13-15, 26-27 5-12, 16-25
Y A	J P 2001-350015 A (学校法人慶應義塾) 2001.12.21 (ファミリーなし)	6-12, 17-27 1-5, 13-16
Y A	J P 10-180933 A (株式会社豊田中央研究所) 1998.07.07 (ファミリーなし)	6-12, 17-27 1-5, 13-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.03

国際調査報告の発送日

30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浜田 聖司

2K

9207

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US 5 2 1 7 7 9 2 A (Chidsey) 1 9 9 3 . 0 6 . 0 8 (ファミリーなし)	6-27 1-5
Y A	Xiaoyuan Li et al., "Layer-by-layer Assembled Molecular Films - I: Organic-Inorganic Hybrid Films and Electrocatalytic Sensing Applications", Molecular Crystal and Liquid Crystal, 2001, Volume 371, pp. 1 - 4	6-12, 17-27 1-5, 13-16
Y A	Astrid C. Zeppenfeld et al., "SELF-ASSEMBLY OF INORGANIC/ORGANIC MULTILAYER FILMS", 1994 Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 351, pp. 77 - 82	6-12, 17-27 1-5, 13-16